

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00382 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 45/14** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05755
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2000 (21.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 28 774.0 23. Juni 1999 (23.06.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREFENSTEIN, Achim [DE/DE]; Wachtenburgstrasse 14, 67122 Altrip (DE). KNOLL, Manfred [DE/DE]; Pfrimmstrasse 1, 67591 Wachenheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/00382 A1

(54) Title: REAR INJECTION MOULDED PLASTIC PARTS

(54) Bezeichnung: HINTERSPRITZTE KUNSTSTOFFFORMTEILE

(57) Abstract: A rear injection moulded plastic part made from a sheet of rear injection moulded plastic material which is injection moulded or cast from behind with a fibre-reinforced plastic material containing 5-30 wt. % fibres. Said sheet is 0.05-1.00 mm thick and the rear injection moulding material is 1.5 - 4.5 mm thick.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist.

Hinterspritzte Kunststoffformteile

5

Die Erfindung betrifft hinterspritzte Kunststoffformteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder in Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile(n).

10

Beim Einsatz von Kunststoffen im Außenbereich, bei dem sie der Witterung und insbesondere UV-Strahlung ausgesetzt sind, werden hohe Anforderungen an die UV- und Witterungsbeständigkeit gestellt. Insbesondere beim Einsatz in Karosserie-Außenteilen im Fahrzeugbereich werden zudem hohe Anforderungen an die weiteren mechanischen Eigenschaften, wie die Tieftemperaturzähigkeit, wie auch an die optische Qualität gestellt. Die derzeit eingesetzten Verfahren bzw. Werkstoffe

15

erfüllen diese Bedingungen nicht immer.

20

Karosserieteile aus Kunststoffen werden beispielsweise decklackiert oder in Masse eingefärbt und klarlackiert. Die Decklackierung erfordert dabei eine hohe Wärmeformbeständigkeit, die nur wenige Kunststoffe aufweisen. Eine Masse-einfärbung insbesondere mit Effektpigmenten ist kostenaufwendig und vermindert vielfach die mechanischen Eigenschaften des Substrates.

25

Anstelle einer Sprühlackierung können andere Beschichtungsverfahren, beispielsweise die Hinterspritztechnologie verwendet werden. Dazu werden Lackfolien durch Walzenbeschichtungs- oder Tiefdruckverfahren hergestellt und mit Trägermaterialien hinterspritzt oder hinterpreßt.

30

In J. H. Schut, Plastics World, Juli 1996, Seiten 48 bis 52 wird die Anwendung derartiger Lackfolien bei der Herstellung von Automobilteilen beschrieben. Polyvinylidenfluorid-Filme und Polyvinylfluorid-Filme werden beschrieben, die in Verbindung mit ABS als Substrate eingesetzt werden. Auch Polyvinylidenfluorid/Acrylat-Filme werden erwähnt. Auch thermoplastische Olefine können als Substrate eingesetzt werden. Als Herstellungsverfahren werden das Thermoformen, Thermoformen in Verbindung mit Spritzgießen und das Spritzgießen allein

35

aufgeführt.

Bislang finden alle bekannten Hinterspritzfolien nur für Effekteinfärbungen und mehrfarbige Dekore Verwendung, da die Folien sehr kostspielig sind.

Außerdem sind coextrudierte Platten aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und ABS als Karosseriewerkstoff bekannt. Beispielsweise sind von H. Kappacher in Kunststoffe 86 (1996), S. 388 bis 392 coextrudierte PMMA/ABS-Verbundplatten beschrieben. Die Karosserieteile werden dabei durch Coextrusion über eine Breitschlitzdüse zu Platten und anschließendes Thermoformen der Platten hergestellt. In manchen Anwendungen ist jedoch die Wärmealterungsbeständigkeit des ABS zu gering. Um das ABS oder ABS/PC vor dem UV-Licht zu schützen, müssen relativ dicke UV-absorbierende PMMA-Deckschichten eingesetzt werden. Zudem kann die Zähigkeit, die durch die spröde PMMA-Deckschicht vermindert ist, zu gering sein. Zudem nimmt der Oberflächenglanz bei Verstreckgraden ab 1:2 deutlich ab.

Ein Hinterspritzverfahren zur Herstellung eingefärbter Kunststoffformteile wird unter der Bezeichnung „Paintless Film Moulding“, „PFM-System[®]“ angeboten. Es handelt sich um eine Kooperation der BASF AG, Engel GmbH, Röhm GmbH und Senoplast GmbH & Co.KG. Eine Übersicht über coextrudierte Filme findet sich in Kunststoffe 89 (1999, 3, Seiten 96 bis 101).

Verbundschichtfolien sind beispielsweise in DE-A-196 51 350 beschrieben. Beim Einsatz von thermoplastischen Kunststoffen als großflächige Karosserieaußenteile (Kotflügel, Türaußenverkleidungen etc.) wird eine duktile, d.h. splitterfreie Bruchverhalten (auch bei tiefen Temperaturen) bei einem gleichzeitig möglichst geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (CTE) gefordert. Zudem sollten die Bauteile bis zu einer Aufprallgeschwindigkeit von 5 bis 8 km/h schadensfrei bleiben (sog. Bagatellschadensgrenze). Derzeit werden in diesem Anwendungsgebiet vereinzelt Werkstoffe wie unverstärkte PBT/PC- oder PPE/PA-Blends eingesetzt. Der gegenüber Stahl ($12 \cdot 10^{-6} 1/K$) und Aluminium ($23 \cdot 10^{-6} 1/K$) deutlich höhere thermische Längenausdehnungskoeffizient „CTE“ (über $80 \cdot 10^{-6} 1/K$) dieser Materialien muß durch geeignete konstruktive Maßnahmen ausgeglichen werden (Veröffentlichung Hopfenspirger et. al. in Kunststoffe 88 (1998) 10, Seiten 1878 bis 1886). Darüber hinaus wurden ASA/PC-Blends entwickelt, welche als amorphe Werkstoffe einen etwas geringeren CTE als PBT/PC- oder PPE/PA-Blends aufweisen.

Unverstärkte Thermoplaste weisen somit gegenüber Stahl und Aluminium deutlich höhere Längenausdehnungskoeffizienten aus. Durch den Einsatz von mineralischen Füllstoffen in geringen Anteilen konnten minimal Werte von ca. $60 \cdot 10^{-6} 1/K$ erreicht werden. Höhere Füllstoffgehalte führten dagegen zu einer unakzeptablen Beeinträchtigung der Kälteschlagzähigkeit des Blends.

Mit faserverstärkten Thermoplasten ließen sich zwar Werte unter $60 \cdot 10^{-6} 1/K$ erreichen, aber aufgrund ihres spröden Bruchverhaltens konnten solche Produkte für diese Anwendung bisher keinen Einsatz finden. So zeigt ein sog. „Kopfaufpralltest“ an einer Heckklappe aus einem mit 15 % Glasfaser verstärkten PBT/ASA-Blend bei einer Temperatur von $-30^{\circ}C$ und einer Geschwindigkeit von 32 km/h ein splitterndes Bruchverhalten, bei dem das Bauteil in mehrere große Teile zerbricht. Zudem ist die Lackierfähigkeit bei hohen Fasergehalten und/oder Faserlängen eingeschränkt. Eine Class-A-Oberfläche läßt sich nur nach Vorbehandlung erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen, die nach Hinterspritzen Class-A-„lackierte“ Bauteile ergeben, die ein vorteilhaftes Bruchverhalten zeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei vorzugsweise die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist, wobei auch bis zu 50 Gew.-% der Fasern durch mineralische Füllstoffe ersetzt werden können. Gemäß einer Ausführungsform ist kein Anteil der Fasern ersetzt.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Oberfläche der erhaltenen hinterspritzten Kunststoffformteile nicht durch die Verwendung von faserverstärkten Produkten beeinträchtigt wird. Zudem wurde festgestellt, daß das Bruchverhalten der faserverstärkten Werkstoffe durch die Hinterspritzfolie stark positiv beeinflusst wird.

Insbesondere die Kombination von glasfaserverstärkten Thermoplasten als Hinterspritzmaterial mit einer Folie aus unverstärkten Thermoplasten ermöglicht erstmals die Herstellung von Class-A-Bauteilen, die ohne Lackierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile weisen eine gegenüber den bekannten Formkörpern verbesserte Durchstoßarbeit und/oder Kältezähigkeit, bei gleichzeitig sehr geringer thermischer Längenausdehnung auf. Sie sind insbesondere für den
5 Außeneinsatz geeignet, wo sie durch die Folie vor UV-Strahlung und Witterungseinflüssen geschützt sind. Insbesondere kommt die Verwendung im Fahrzeugbereich in Betracht.

Die einzelnen Schichten bzw. Komponenten der hintspritzten Formteile oder der
10 Hinterspritzfolien werden nachstehend beschrieben.

Schicht (1')

Schicht (1') ist aus den nachstehenden Komponenten A und B und gegebenenfalls C,
15 die insgesamt 100 Gew.-% ergeben, aufgebaut.

Komponente A ist ein Pfcopolymerisat aus

a1 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65
20 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcopfundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

a2 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45
Gew.-%, einer Pfcopauflage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2.

25 a21 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und

30 a22 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

35 Die Pfcopauflage A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfcophülle, wobei das Pfcopcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm aufweist.

Komponente A1 besteht dabei aus den Monomeren

- 5 a11 80 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines
C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder
Ethylhexylacrylat als Komponente A11,
- 10 a12 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines
polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylpht-
halat und/oder DCPA als Komponente A12.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 bis 800 nm, vorzugsweise 50 bis 600 nm.

- 15 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchen-
größenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60 bis 90 Gew.-% eine mittlere
Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 10 bis 40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße
von 50 bis 400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.
- 20 Als mittlere Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung werden die
aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfin-
dungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das
Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen
25 Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-
Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultra-
zentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers
einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen
einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere
Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung
30 bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-%
der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d₅₀-
Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durch-
messer als der d₅₀-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchen-
größenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d₅₀-Wert (mittlerer
35 Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d₁₀-
und d₉₀-Werte herangezogen. Der d₁₀- bzw. d₉₀-Wert der integralen Massenverteilung

ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 beziehungsweise 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A
5 erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Bei den Acrylatkautschuken A1 handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C_{1-8} -Alkylacrylaten, vorzugsweise C_{4-8} -
10 Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether. einpolymerisiert enthalten.

15 Die Acrylatkautschuke enthalten weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in
20 den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodeceny lacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat,
25 Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-C 12 60 135).

Bei der Komponente A handelt es sich um ein Pffropfcopolymerisat. Die Pffropfcopolymerisate A haben dabei eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50 bis 1000 nm, bevorzugt von 50 bis 800 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 600 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pffropfgrundlage A1 dieser
30 Komponente A Teilchengrößen von 50 bis 350 nm, bevorzugt von 50 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 250 nm verwendet.

Das Pfropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, das heißt ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfaufgabe), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgefropft werden (s. z.B. EP-A-0 230 282, DE-A 36 01 419, EP-A-0 269 861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 30°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient unter anderem dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

Pfropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15 bis 99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 bis 5 Gew.-% Vernetzer und 0 bis 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 sind Styrol, α -Methylstyrol, (Meth)acrylsäureester, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfauflage A2 aus mindestens einer Pfropfhülle, und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C 12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 bis 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C 12 60 135 und DE-A 28 26 925, beziehungsweise Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A 28 26 925 und US-A 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das polyfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate. Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%,

bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 600 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 500 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pfropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden

Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Pffropfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pffropfcopolymerisat A resultiert. Da die Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pffropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pffropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pffropfausbeute bei der Pffropfcopolymerisation und somit des Pffropfgrades des fertigen Pffropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise unter anderem durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pffropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfcopolymerisat, an freiem, ungepffropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pffropfcopolymerisats A in dem bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Bei der Herstellung der Pffropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Pffropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Vor allem die Komponente A aus Pffropfgrundlage und Pffropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 80 und besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% Pffropfgrundlage A1 und 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45, besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-% der Pffropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pffropfcopolymerisat.

KOMPONENTE B

Komponente B ist ein Copolymerisat aus

- b1 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente B1,
- 5 b2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 80.

10

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Pfropfaufgabe A2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepfropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfropfcopolymerisation für die Herstellung des Pfropfcopolymerisats A

15 gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

20

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die

25 Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-

30 Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen.

35

Die Komponente B kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Pfropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und
5 Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in
10 Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

15 Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten.
20 Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur
25 teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (1) neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie
30 im folgenden beschrieben.

KOMPONENTE C

35 Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von

10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie
5 auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-
10 Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

15 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

20 Es können auch Copolycarbonate gemäß der US 3,737,409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

25 Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich
30 von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

35

Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

- 5 Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Reißbeständigkeit der Platten, Folien und Formkörper.

Die erfindungsgemäß verwendete Komponente (1') kann ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien bei-
10 spielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Effektfarbmittel, Antistatika, Anti-oxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit. Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die
15 Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind
20 üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E beziehungsweise analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren
25 (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole wie Tinuvin®P (UV-Absorber 2 - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol der CIBA) und andere Verbindungen sind geeignet. Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

30 Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%.

35 Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%. Pigmente,

Farbstoffe, optische Aufheller, Effektfarbmittel, wie Titandioxid, Ruß, Eisenoxide, Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene, Anthrachinone, Aluminiumflitter sind ebenfalls verwendbar.

- 5 Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet.

Die Herstellung der Komponente (1') kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne
10 Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel Toluol.
15

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

- 20 Das Mischen der zum Beispiel trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion
25 isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

- 30 Die Schicht (1') kann auch aus ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyetherimid (PEI), Polyetherketon (PEK), Polyphenylensulfid (PPS), Polyphenylenether oder Blends aufgebaut sein. Die einzelnen Werkstoffe sind dabei bekannt, beispielsweise aus H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992). Vorzugsweise
35 enthält die Substratschicht eine Formmasse der Komponente (1), ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamid oder Blends davon. Sie kann auch aus diesen Polymeren im wesentlichen oder vollständig

bestehen. Besonders bevorzugt enthält die Substratschicht (1') eine Formmasse der Komponente (1), ABS, Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat, insbesondere eine Formmasse der Komponente (1). Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen.

5

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 100 bis 1000 μm , insbesondere 200 bis 500 μm .

Schicht (2')

10

Schicht (2') ist eine Farbträger- bzw. Zwischenschicht, die aus schlagzähem PMMA, Polycarbonat oder der vorstehend beschriebenen Komponente (1) aufgebaut ist, die kein Polycarbonat enthält, sofern die Substratschicht (1) Polycarbonat enthält. Weisen sowohl Substratschicht als auch Zwischenschicht entweder Polycarbonat auf oder sind polycarbonatfrei, so liegt ein Zweischichtaufbau vor.

15

Schlagzähes PMMA (High Impact PMMA: HI-PMMA) ist ein Polymethylmethacrylat, das durch geeignete Zusätze schlagzäh ausgerüstet ist. Geeignete schlagzähmodifizierte PMMA sind beispielsweise beschrieben von M. Stickler, T. Rhein in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Vol. A21, Seiten 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, und H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992. Die Zwischenschicht (2) oder die Schicht (2') kann Effektfarbmittel enthalten. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Metallflocken oder Pigmente. Dabei können die Farbstoffe oder Pigmente organische oder anorganische Verbindungen sein.

25

Die Verbundschichtfolien können auch

(2'') eine Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymeren, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, die Effektfarbmittel enthält,

30

mit einer Schichtdicke von 50 bis 400, vorzugsweise 100 bis 300 μm , aufweisen.

35

Schicht (3)

Schicht (3) der Hinterspritzfolien kann eine Deckschicht aus PMMA sein. Das verwendete PMMA hat vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von
5 40.000 bis 100.000. Beispiele geeigneter PMMA-Formmassen sind Lucryl[®] G88 bzw. G87 der Resart/BASF, sowie die in der EP-A-0 225 500 beschriebenen Massen.

Die Schichtdicke der vorstehenden Hinterspritzfolien beträgt vorzugsweise 100 µm bis 0,5 mm.

10

Die transparente Deckschicht (3') kann anstelle von Polymethylmethacrylat schlagzähem Polymethylmethacrylat, PVDF, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat oder Styrol/Acrylnitril-Copolymere enthalten. Insbesondere enthält sie Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat oder
15 Polycarbonat, speziell Polymethylmethacrylat oder schlagzähes Polymethylmethacrylat, PVDF. Sie kann auch im wesentlichen oder vollständig aus diesen Polymeren bestehen. Die Polymere werden so gewählt, daß sie zu einer transparenten Deckschicht führen.

20 Eine Haftschrift aus einem Haftvermittler mit einer Schichtdicke von 5 bis 100 µm kann sich an der äußeren Fläche der Substratschicht befinden. Der Haftvermittler dient dazu, eine feste Verbindung mit einem gewählten Substrat herzustellen, das unter der Substratschicht zu liegen kommt (beispielsweise durch Hinterspritzen). Die Haftschrift wird dann verwendet, wenn die Haftung dieses weiteren Substrats an der
25 Substratschicht unzureichend ist (beispielsweise bei Polyolefinsubstraten). Als Haftvermittler wird dabei ein üblicherweise für diese Materialkombination verwendeter Haftvermittler eingesetzt. Beispiele geeigneter Haftvermittler sind:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zur Kopplung an Polyethylen und Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polypropylene zur Kopplung an Polypropylen. In beiden
30 Fällen wird die Haftung durch das Einbringen polarer Gruppen in die unpolaren Polyolefine erreicht.

Hinterspritzfolien aus einer Substratschicht (1'), gegebenenfalls einer
35 Zwischenschicht (2'), einer Deckschicht (3') und gegebenenfalls einer Haftschrift (0) weisen vorzugsweise die folgenden Schichtdicken auf:

Substratschicht (1') 90 bis 990 μm ; Zwischenschicht (2'') 50 bis 400 μm ; Deckschicht (3') 10 bis 100 μm ; Haftschrift (0) 5 bis 100 μm . Die Gesamtdicke der Verbundschichtfolie beträgt dabei 100 bis 1000 μm , vorzugsweise 200 bis 800 μm .

- 5 Die Dreischichtfolie kann beispielsweise aus einer Verbundschichtfolie mit 2 Schichten (2') und (3') hergestellt werden, indem sie mit einer Substratschicht (1') versehen wird. Die Herstellung kann nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren erfolgen. Dazu ist es vorteilhaft, daß das Größenverhältnis der MFI-Werte (melt flow index: Schmelzflußindex) der einzelnen Komponenten der
- 10 Verbundschichtfolien maximal 3:1, besonders bevorzugt maximal 2:1 beträgt. Somit beträgt der größte MFI-Wert einer der Komponenten (0), (1'), (2'), (3') sofern sie in den jeweiligen Verbundschichtfolien vorliegen, maximal das Dreifache, besonders bevorzugt maximal das Zweifache des niedrigsten MFI-Wertes. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Fließverhalten aller in den Verbundschichtplatten oder -folien
- 15 verwendeten Komponenten sichergestellt. Dieses aufeinander abgestimmten Fließverhalten ist insbesondere vorteilhaft bei den nachstehend beschriebenen Herstellungsverfahren.

Herstellverfahren der Hinterspritzfolien

- 20 Die Hinterspritzfolien können durch Adapter- oder Düsencoextrusion der Komponenten hergestellt werden, wobei vorzugsweise der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird. Die Düsencoextrusion, insbesondere unter Nutzung der „Membrandüsenttechnologie“ hat dabei den Vorteil, eine höhere
- 25 Orientierung der Metallflitter und damit das Erscheinungsbild eines Metalliclackes zu ermöglichen.

- Die einzelnen Komponenten werden in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Verbundschicht-
- 30 platten oder -folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-A-0 225 500 erläutert.

- Zudem können sie nach dem Adaptercoextrusionsverfahren hergestellt werden, wie
- 35 es im Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere Beitrag von Dr. Netze

beschrieben ist. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten Coextrusionsanwendungen zum Einsatz.

5 Weiterhin können die Hinterspritzfolien durch Aufeinanderkaschieren von Folien oder Platten der Komponenten in einem beheizbaren Spalt hergestellt werden. Dabei werden zunächst Folien der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Sodann wird die gewünschte Schichtfolge durch entsprechendes Übereinanderlegen der Folien hergestellt, worauf diese durch einen beheizbaren Walzenspalt geführt werden und unter Druck- und Wärmeeinwirkung
10 zu einer Verbundschichtplatte oder -folie verbunden werden.
Insbesondere beim Adaptercoextrusionsverfahren ist eine Abstimmung der Fließeigenschaften der einzelnen Komponenten vorteilhaft für die Ausbildung gleichmäßiger Schichten.

15 Die Herstellung von Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen wie Kotflügeln, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoilern und Außenspiegeln, aus den Hinterspritzfolien kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise können Verbundschichtplatten mit dem Dreischichtaufbau aus Substratschicht, Zwischenschicht und Deckschicht bzw. dem Zweischichtaufbau aus Substratschicht
20 und Deckschicht durch Thermoformen verarbeitet werden. Dabei können sowohl Positiv- wie auch Negativ-Thermoformverfahren eingesetzt werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäßen Verbundschichtplatten werden dabei im Thermoformverfahren verstreckt. Da der Glanzbeziehungsweise die Oberflächenqualität der erfindungsgemäßen Verbundschicht-
25 platten bei hohen Verstreckungsverhältnissen, beispielsweise bis zu 1:5 nicht mit der Verstreckung abnimmt, sind die Thermoformverfahren nahezu keinen für die Praxis relevanten Beschränkungen in bezug auf die mögliche Verstreckung ausgesetzt.

30 Aus den Hinterspritzfolien können Formkörper hergestellt werden durch Hinterspritzen oder Hintergießen der Verbundschichtfolien mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial, insbesondere mit Komponente (1'), vorzugsweise ABS, PBT, PC/ASA, PC/PBT, PBT/ASA oder auch PP oder PE (bei Verwendung einer Haftschrift), wobei die Hinterspritzfolie vorher thermogeformt werden kann.

35 Vorzugsweise erfolgt die Herstellung durch Herstellen der Hinterspritzfolie durch Adapter- oder Düsencoextrusion der jeweiligen Komponenten (1') und/oder (2')

und/oder (3'), wobei der gesamte Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird,

Thermoformen der Hinterspritzfolie in einem Formwerkzeug, und

5

Hinterspritzen oder Hintergießen der Hinterspritzfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei die Fasern direkt während der Verarbeitung zudosiert werden, so daß ihre Länge im Bauteil zumindest teilweise > 1 mm beträgt.

10 Das faserverstärkte Kunststoffmaterial enthält Fasern in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%. Die Fasern können dabei Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf sein, oder bevorzugt Kohlenstofffasern oder Glasfasern.

15 Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 bis 15 mm, vorzugsweise 5 bis 10 mm, eingesetzt werden, welche der
20 Verarbeitungsmaschine direkt zudosiert werden.

Im Spritzgießverfahren werden Granulate mit einer geringeren Faserlänge von unter 1 mm eingesetzt.

25 Die Formteile stammen aus dem Kraftfahrzeugbereich, insbesondere sind sie Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile. Sie können dabei kleinere Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile, wie Spiegel oder Verblendungen sein, sie können jedoch auch großflächige Karosserieaußenteile sein, beispielsweise Kotflügel, Hauben, Abdeckungen, Türen und so weiter. Es kann sich auch um Stoßstangen
30 beziehungsweise Stoßfänger handeln. Dabei kann insbesondere das Hinterspritzen mit Polyurethan beispielsweise zu Stoßstangen bzw. Stoßfängern führen, die sehr gute Stoßdämpfungseigenschaften aufweisen.

Die Formteile sind allgemein im gesamten Kraftfahrzeugbereich verwendbar.

35

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen, insbesondere gegenüber Formkörpern, in denen eine unverstärkte ABS-Substratschicht verwendet wird, die nachstehenden Vorteile auf:

- 5 - geringer Zähigkeitseinfluß durch die harte und spröde der PMMA-Deckschicht bei Verwendung der erfindungsgemäßen Substratschicht (Komponente 1) insbesondere die Verwendung von faserverstärktem Hinterspritzmaterial.
- 10 - erhöhte Kratzfestigkeit der PMMA-Schicht, die auch durch die unterhalb der Deckschicht liegende Substratschicht beeinflusst wird.
- effektive Verhinderung der Bildung von Rissen in der PMMA-Deckschicht durch schlagzähe Zwischenschicht und/oder schlagzähe Substratschicht
- 15 - es können dünnere PMMA-Deckschichten eingesetzt werden, ohne daß die Substratschicht ihre UV-Beständigkeit einbüßt
- die Formkörper weisen sehr gute Eigenschaften in bezug auf Kälte- zähigkeit, Bruchdehnung, Oberflächenglanz auf
- 20 - die Verbundschichtplatten oder -folien können tiefgezogen werden, wobei der Glanz selbst bei hohen Verstreckgraden gleichbleibt (insbesondere im Positiv-thermoformverfahren)
- 25 - kostengünstige Einfärbungen sind durch Einfärben der dünnen Zwischen- schicht möglich
- Tiefenwirkung (Flop-Effekt) in der Zwischenschicht, insbesondere aus HI-PMMA oder Polycarbonat ist realisierbar
- 30 - kostengünstige Herstellung im Adapter-Coextrusionsverfahren ist insbesondere bei Auswahl von Komponenten mit ähnlichen Fließeigenschaften möglich
- auch hochviskose und kratzfeste PMMA-Typen können zusammen mit hoch- viskosen anderen Komponenten coextrudiert werden
- 35

- Formkörper, die in der Substratschicht Polycarbonate enthalten, sind sehr wärmeformbeständig und besonders schlagzäh
 - keine Verwendung von Lösungsmitteln bei der Farbgebung mit den Verbund-
- 5 schichtfolien.

Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Formteile wird durch Verwendung von faserverstärkten Produkten nicht beeinträchtigt. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, daß auch im sogenannten „LVT-Preßverfahren“ hergestellte

10 langglasfaserverstärkte Produkte aus beispielsweise ASA/PC-Blends (Faserlänge im Bauteil etwa 5 mm) eine einwandfreie Oberfläche aufweisen. Auf der nicht folienbeschichteten Seite sind dagegen die Fasern deutlich zu erkennen.

Bei mechanischen Untersuchungen (Kopfaufpralltests) an hinterspritzten Heckklappen, die mit kurzglaserverstärktem PBT/ASA und langfaserverstärktem

15 ASA/PC im Strangablegeverfahren hergestellt wurden, wurde festgestellt, daß das Bruchverhalten der faserverstärkten Werkstoffe durch die Folie stark positiv beeinflusst wird. Die Kombination von glasfaserverstärkten Thermoplasten als Hinterspritzmaterial (Dicke bevorzugt 2 bis 3 mm) mit einer Hinterspritzfolie aus

20 unverstärkten Thermoplasten (Dicke vorzugsweise 0,5 bis 1,5 mm) ermöglicht die Herstellung von Class-A-Bauteilen, die ohne Lackierung hergestellt werden und die ein E-Modul von über 5000 N/mm², eine thermische Längenausdehnung unter 60 10e-6 1/K und ein in weiten Bereichen splitterfreies Bruchbild zeigen. Das Bruchbild nach Kopfaufpralltest bei -30°C ist sogar günstiger als bei Verwendung

25 eines unverstärkten Thermoplasten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Als Hinterspritzfolie kam ein Dreischichtverbund aus HI-PMMA/HI-PMMA gefärbt/ASA/PC gefärbt, 1 mm dick zum Einsatz. Zudem wurden ASA/PC-Blends

30 bzw. PBT/ASA-Blends als Hinterspritzmaterial eingesetzt.

Der ASA/PC-Blend wies folgende Zusammensetzung auf:

35 60 % PC, 30 % Komponente (I)
10 % Zuschlagstoffe

Der PBT/ASA-Blend wies folgende Zusammensetzung auf:

50 % PBT, 30 % Komponente (1)
15 % Glasfaser (< 1mm),
5 % Zuschlagstoffe

5

Es wurde Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 eingesetzt.

Als Glasfasern wurden Schnittglasfasern mit einem Durchmesser von 15µm und einer Länge von 12 mm verwendet, die dem ASA/PC direkt beigemischt wurden.

10

Es wurden sowohl die Bagatellschadensgrenze (kein Schaden erkennbar) sowie das Bruchverhalten bei einer Auftreffgeschwindigkeit von 32 km/h ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Hinterspritzmaterial	Bagatellschadensgrenze [km/h] bei 23°C / -30°C	Bruchverhalten bei 32 km/h und 23°C / -30°C
ASA/PC, unverstärkt	24,8 / 13,1	Weißbruch an Folie/Splitterbruch mit zwei großen Bruchstücken
ASA/PC, 15 % langglasfaserverstärkt	jeweils $\geq 32,8$? / kein Versagen
PBT/ASA, 15 % GF ohne Folie	5,2 / 2,5	Riß entlang Griff/Splitterbruch mit drei großen Bruchstücken
PBT/ASA, 15 % GF	13,1 / 10,4	Riß entlang Griff / kleinere Splitter im Auftreffbereich

15

Als Hinterspritzfolie wurde eine dreischichtige Folie eingesetzt. Die Substratschicht mit einer Dicke von 800 µm war aus ASA/PC aufgebaut. Als mittlere Farbschicht kam eine eingefärbte 100 µm dicke Schicht aus schlagzähem PMMA zum Einsatz. Als Deckschicht kam eine 100 µm dicke Schicht aus schlagzähem PPA zum Einsatz.

20

Die Gesamtdicke des hinterspritzten Formteils betrug 3,2 mm.

Patentansprüche

1. Hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-% hinterspritzt oder hintergossen ist, wobei die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,0 mm und das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist, und wobei auch bis zu 50 Gew.-% der Fasern durch mineralische Füllstoffe ersetzt sein können.
2. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hinterspritzfolie eine Verbundschichtfolie ist, die in dieser Reihenfolge umfaßt:
 - (1') eine Substratschicht,
 - a 1 bis 99 Gew.-% eines Pfropfcopolymerisats aus
 - a1 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1 aus den Monomeren
 - a11 80 bis 99,99 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₁₈-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente A11,
 - a12 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,
 - a2 1 bis 99 Gew.-% einer Pfropfaufgabe A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
 - a21 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und
 - a22 bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22,

wobei die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das Propfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm hat,

5

als Komponente A,

b 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymerisats aus

10

b1 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,

15

b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2,

als Komponente B,

20

c 0 bis 80 Gew.-% Polycarbonat als Komponente C,

oder eine Substratschicht aus

25

ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyetherimid, Polyetherketon, Polyphenylensulfid, Polyphenylenether oder Blends davon,

30

(2') gegebenenfalls eine Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymeren, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, die Effektfarbstoffe enthalten kann, mit einer Schichtdicke von 50 bis 400 µm,

35

(3') eine transparente Deckschicht, enthaltend Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 µm.

3. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Material ist, wie es in Anspruch 2 für die Substratschicht (1') definiert ist.
- 5
4. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern im Kunststoffmaterial Glasfasern sind.
- 10
5. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffhinterspritzfolie eine Zwischenschicht (2') aus PMMA oder schlagzähem PMMA aufweist, die Effektfarbmittel enthält, und die transparente Deckschicht (3') aus PMMA oder schlagzähem PMMA aufgebaut ist.
- 15
6. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Blend aus Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat (PBT) mit einer ASA-Formmasse ist, oder eine ABS- oder PBT-Formmasse.
- 20
7. Verfahren zur Herstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch
- Herstellen der Hinterspritzfolie durch Adapter- oder Düsencoextrusion der jeweiligen Komponenten (1') und/oder (2') und/oder (3'), wobei der gesamte
- 25
- Verbund in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird,
- Thermoformen der Hinterspritzfolie in einem Formwerkzeug, und
- 30
- Hinterspritzen oder Hintergießen der Hinterspritzfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei die Fasern direkt während der Verarbeitung zudosiert werden, so daß ihre Länge im Bauteil zumindest teilweise > 1 mm beträgt.
8. Verwendung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als oder in Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile(n).

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 12. Dezember 2000 (12.12.00) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-8 durch neue Ansprüche 1-13 ersetzt (4 Seiten)]

Patentansprüche

1. Hinterspritztes Kunststoffformteil aus einer Kunststoff-Hinterspritzfolie, die mit einem faserverstärkten Kunststoffmaterial mit einem Fasergehalt von 5 bis 30 Gew.-%
5 hinterspritzt oder hintergossen oder hinterpresst ist, wobei die das Hinterspritzmaterial eine Dicke von 1,5 bis 4,5 mm aufweist, und wobei auch bis zu 50 Gew.-% der Fasern durch mineralische Füllstoffe ersetzt sein können.
2. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 Folie eine Dicke von 0,1 bis 2,0 mm aufweist.
3. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Dicke von 0,5 bis 1,5 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 mm aufweist.
- 15 4. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hinterspritzfolie eine Verbundschichtfolie ist, die in dieser Reihenfolge umfaßt:

 (1') eine Substratschicht,
20 enthaltend eine ASA-Formmasse aus den Komponenten A und B, und gegebenenfalls C, deren Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt,

 a 1 bis 99 Gew.-% eines Pfcopolymerisats aus
25 a1 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfcopolymerisatgrundlage A1 aus den Monomeren

 a11 80 bis 99,99 Gew.-%, mindestens eines C₁₋₁₈-Alkylesters der Acrylsäure als
30 Komponente A11,

 a12 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12,

35 a2 1 bis 99 Gew.-% einer Pfcopolymerisatgrundlage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

-28-

- a21 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente A21 und
- a22 bis 60 Gew.-% Einheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente A22,
- wobei die Pfropfauflage A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das Propfcopolymerisat eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm hat,
- als Komponente A,
- b 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymerisats aus
- b1 40 bis 100 Gew.-% Einheiten des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische als Komponente B1,
- b2 bis 60 Gew.-% des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils als Komponente B2,
- als Komponente B,
- c 0 bis 80 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C,
- oder eine Substratschicht aus
- ABS, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyamid, Polyetherimid, Polyetherketon, Polyphenylensulfid, Polyphenylenether oder Blends davon,
- (2') gegebenenfalls eine Zwischenschicht aus Polymethylmethacrylat, schlagzähem Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymeren, Polyamid, Polyethersulfon oder Polysulfon, die Effektfarbmittel enthalten kann, mit einer Schichtdicke von 50 bis 400 µm,

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

(3') eine transparente Deckschicht, enthaltend Polymethylmethacrylat, schlagzähes Polymethylmethacrylat, ABS, Polycarbonat, Polyethylen-terephthalat, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Polyamid, Polyethersulfon PVDF oder Polysulfon, mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 μm .

5

5. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Substratschicht (1') 90 bis 990 μm , der Zwischenschicht (2') 50 bis 400 μm und der Deckschicht (3') 10 bis 100 μm beträgt.

10

6. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hinterspritzfolie an der äußeren Fläche der Substratschicht eine Haftschrift mit einer Schichtdicke von 5 bis 100 μm aus einem Haftvermittler aufweist.

15

7. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Material ist, wie es in Anspruch 3 für die Substratschicht (1') definiert ist.

20

8. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Fasern im faserverstärkten Kunststoffmaterial zumindest teilweise > 1 mm beträgt.

9. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern im Kunststoffmaterial Glasfasern sind.

25

10. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffhinterspritzfolie eine Zwischenschicht (2') aus PMMA oder schlagzähem PMMA aufweist, die Effektfarbmittel enthält, und die transparente Deckschicht (3') aus PMMA, PVDF oder schlagzähem PMMA aufgebaut ist.

30

11. Hinterspritztes Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das faserverstärkte Kunststoffmaterial ein Blend aus Polycarbonat (PC) oder Polybutylenterephthalat (PBT) mit einer ASA-Formmasse oder ein PC/PBT-Blend ist, oder eine ABS- oder PBT-Formmasse.

35

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

12. Verfahren zur Herstellung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 durch

5 Herstellen der Hinterspritzfolie durch Adapter- oder Düsencoextrusion der jeweiligen Komponenten (1') und/oder (2') und/oder (3'), wobei der gesamte Verbund vorzugsweise in einem einstufigen Prozeß hergestellt wird, oder durch Aufeinanderkaschieren von Folien der Komponenten in einem beheizbaren Spalt,

10 Thermoformen der Hinterspritzfolie in einem Formwerkzeug, und Hinterspritzen oder Hintergießen oder Hinterpressen der Hinterspritzfolie mit dem faserverstärkten Kunststoffmaterial, wobei die Fasern direkt während der Verarbeitung zudosiert werden, so daß ihre Länge im Bauteil zumindest teilweise > 1 mm beträgt.

13. Verwendung von hinterspritzten Kunststoffformteilen gemäß einem der Ansprüche 1
15 bis 11 als oder in Kraftfahrzeugkarosserieaußenteile(n).

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C45/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 51 350 A (BASF) 18 June 1998 (1998-06-18) cited in the application claims 1-4,6,9,10	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: lational Application No

PCT/EP 00/05755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19651350 A	18-06-1998	CA 2221266 A	10-06-1998
		CN 1198451 A	11-11-1998
		EP 0847852 A	17-06-1998
		JP 10291282 A	04-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05755

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29C45/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 51 350 A (BASF) 18. Juni 1998 (1998-06-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4,6,9,10	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19651350 A	18-06-1998	CA 2221266 A	10-06-1998
		CN 1198451 A	11-11-1998
		EP 0847852 A	17-06-1998
		JP 10291282 A	04-11-1998

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)